

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

⑫ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 27 10726 C2

⑤ Int. Cl. 4:  
C 07 C 69/06  
C 07 C 67/38

⑦ Aktenzeichen: P 27 10 726.2-42  
⑧ Anmeldetag: 11. 3. 77  
⑨ Offenlegungstag: 15. 9. 77  
⑥ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 3. 87

DE 27 10726 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③ Unionspriorität: ③② ③① ③①  
12.03.76 GB 10026-76

⑦ Patentinhaber:  
UCB S.A., Saint-Gilles-lez-Brüssel/Bruxelles, BE

⑦ Vertreter:  
Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., PAT.-ANW., 8000  
München

⑦ Erfinder:  
Couteau, Willy, Brüssel/Bruxelles, BE; Ramioulle,  
Jean, Bierghes, BE

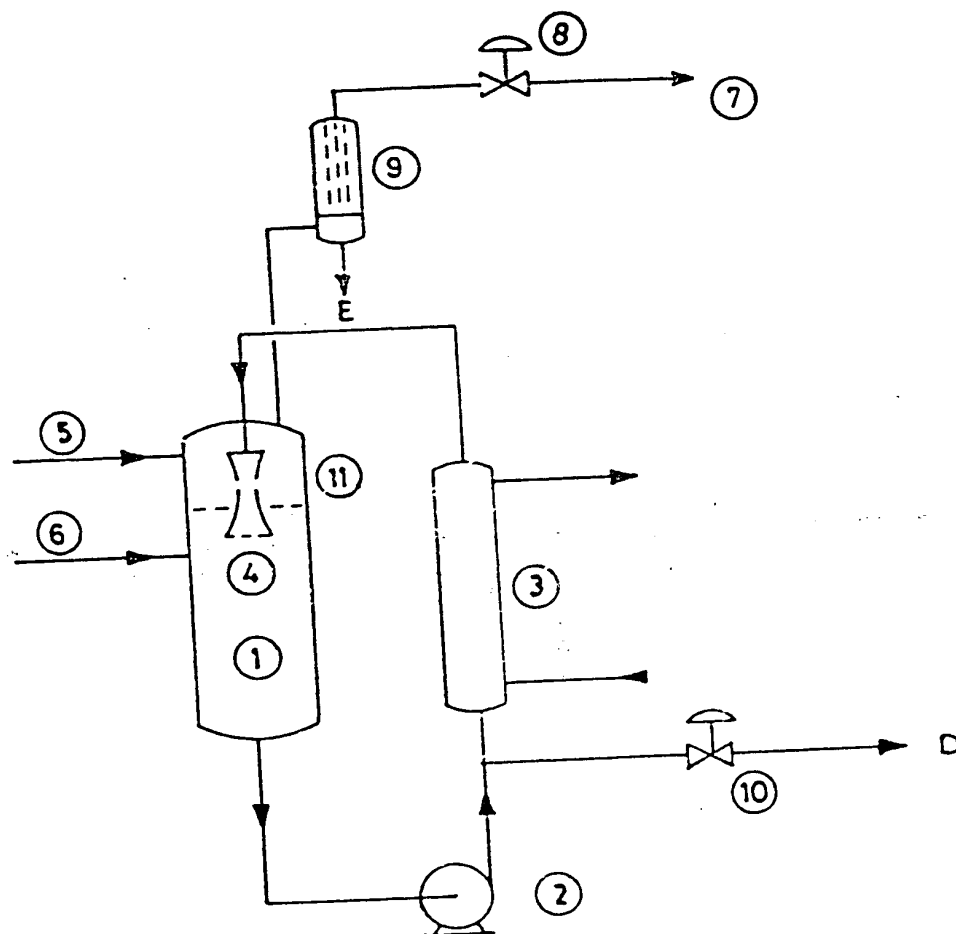
56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften:

- Nichts ermittelt



⑤ Verfahren zur Herstellung von Methylformiat

DE 27 10726 C2



# Pateniansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiat, wobei man unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einer Reaktionszone einen Gasstrom, welcher Kohlenoxid enthält, mit einem rückgeführten flüssigen Reaktionsgemisch, das Methanol, Alkali- oder Erdalkalimethylat als Katalysator, und bereits gebildetes Methylformiat enthält, reagieren läßt, und wobei man einen Teil des flüssigen Reaktionsgemisches zur Gewinnung von Methylformiat abzieht, dadurch gekennzeichnet, daß man das rückgeführte flüssige Reaktionsgemisch zum Ansaugen und Dispergieren des Gasstromes in der Reaktionszone verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 75 und 85°C beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen 50 und 105 bar arbeitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Kohlenoxid zu Methanol zwischen 0,45 und 0,80 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in einer Menge zwischen 0,4 und 2,5 Gew.-% des verwendeten Methanols einsetzt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat aus Kohlenoxid und Methanol in Anwesenheit eines Alkali- oder Erdalkalimethylates unter erhöhten Drücken und Temperaturen.

Die industrielle Herstellung von Methylformiat auf diesem Syntheseweg weist eine Reihe von technischen Schwierigkeiten auf, die bislang noch nicht vollständig beseitigt werden konnten. An erster Stelle ist darauf hinzuweisen, daß diese Reaktion spürbar exotherm abläuft — sie setzt ungefähr 8 kcal/Mol an gebildetem Methylformiat frei —, so daß sehr wirksame Wärmeaustauschermittel zur Abführung der Reaktionswärme erforderlich sind. Darüber hinaus besitzt das als Katalysator verwendete Alkali- oder Erdalkalimethylat, das eine gute Löslichkeit in dem als Ausgangsmaterial verwendeten Methylalkohol aufweist, nur eine sehr schwache Löslichkeit in dem bei der Reaktion gebildeten Methylformiat; falls man die Umwandlung des Methanols über einen bestimmten Grenzwert weiterführt, hat dies zur Folge, daß sich ein fester Niederschlag des Katalysators bildet, welcher die Ursache von Verstopfungen in den Leitungen und Ventilen der Anlage wie auch für feste Verkrustungen auf den Wärmeaustauscheroberflächen ist, mit der Folge, daß eine Abführung bzw. Verteilung der Wärme im Verlauf der Zeit immer schlechter wird. Darüber hinaus reagiert das Alkali- oder Erdalkalimethylat in Anwesenheit von Feuchtigkeit mit dem Kohlenoxid unter Bildung des entsprechenden Alkali- oder Erdalkaliformiates, das ebenfalls in dem Methylformiat sehr wenig löslich ist und daher die gleichen Schwierigkeiten beim Betrieb hervorruft, wie das Alkali- oder Erdalkalimethylat. Darüber hinaus ergibt sich eine fortschreitende Verminderung der Aktivität des Katalysators wegen seines Verschwindens unter Bildung des Alkali- oder Erdalkaliformiates, das die Umwandlung von Methanol und Kohlenoxid in Methylformiat nicht katalysiert.

Schließlich erfordert diese Synthese derzeit hohe Betriebsdrücke, bis zu 300 bar oder höher, so daß beträchtliche Unkosten zur Konstruktion einer diese hohen Drücke aushaltenden Apparatur anfallen.

Es wurden bereits verschiedene Vorschläge zur Lösung dieser Schwierigkeiten gemacht. In der deutschen Patentschrift 9 26 785 wird zur Vermeidung der Abscheidung des Katalysators eine sehr viel geringere Menge hiervon verwendet. Hierdurch sind jedoch die Ausbeuten pro Einheitsvolumen der Reaktionszone und pro Zeiteinheit in wirtschaftlicher Hinsicht nicht zufriedenstellend. Durch diese Maßnahme wird in keiner Weise verhindert, daß die gleichen Schwierigkeiten beim Betrieb als Folge der Bildung von festen Ablagerungen wieder auftreten. Darüber hinaus ist es erforderlich, das Reaktionsgemisch mechanisch zu rühren bzw. in Bewegung zu halten, was praktisch unlösliche Probleme bei den angewandten hohen Drücken mit sich bringt.

In der deutschen Patentschrift 10 46 602 wird in zwei Betriebsstufen gearbeitet: In der ersten Stufe gibt man die zur Umwandlung unter turbulenten Bedingungen von ungefähr 70 bis 75% des Methanols in Methylformiat erforderliche Kohlenoxidge menge unter Abführung der Reaktionswärme auf Kühlflächen hinzu und erreicht in der zweiten Stufe die Umwandlung durch eine weitere Zunahme von Kohlenoxid unter Absorption der Reaktionswärme mit Hilfe der in die Einrichtung eingeführten, flüssigen oder gasförmigen Ausgangsmaterialien. Nach den weiteren Erläuterungen des Patentinhabers, die in einer späteren Patentschrift, nämlich der im folgenden noch genannten deutschen Patentschriften 11 47 214, gegeben werden, arbeitet dieses Verfahren jedoch nur zufriedenstellend, wenn die folgenden Faktoren streng konstantgehalten werden:

- Druck des Kohlenoxids,
- Temperatur des Kühlwassers,
- Reinheit der Reaktionsteilnehmer,

da sonst die Erscheinungen der Niederschlagsbildung wieder auftreten.

In der deutschen Patentschrift 11 47 214 wird vorgeschlagen, Kohlenoxid an zwei verschiedenen Stellen und in unterschiedlichen Anteilen einzuspeisen, indem periodisch die Anteile dieser Partialströmungen von Kohlenoxid variiert werden und indem von Zeit zu Zeit die Menge des Reaktionsgemisches, welche man kontinuierlich aus dem Reaktionsbehälter abzieht, erhöht wird. Hieraus ergibt sich klar, daß diese Arbeitsweise eine scharfe Überwachung erfordert, um den Zeitpunkt auszuwählen, zu dem diese Maßnahmen durchgeführt werden müssen.

In der belgischen Patentschrift 8 04 581 wird die Synthese von Methylformiat ausgehend von einem Kohlenoxid enthaltenden Gasgemisch und von Methanol in Anwesenheit von Alkalimethylat in einer Kolonne mit "versenkten Platten" durchgeführt, wobei jede dieser Platten mit einer autonomen Kühleinrichtung versehen ist. Das Gasgemisch wird lediglich in den unteren Teil der Kolonne eingeführt. Das flüssige Reaktionsprodukt, das am Boden der Kolonne abgezogen wird, enthält 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 30 bis 60 Gew.-% Methylformiat. Es ist ersichtlich, daß der Aufbau einer solchen Kolonne, in welcher jede Platte ihr eigenes Kühlsystem aufweist, eine sehr komplizierte und kostspielige Konstruktion bedingt, die wegen der beträchtlichen Drücke in der Größenordnung von 304 bar, die hierin herrschen müssen, besonders sorgfältig

3

lig sein muß. Um den exothermen Ablauf der Reaktion zu beherrschen, ist die Überwachung der Temperatur des Reaktionsgemisches bei jeder Platte unbedingt erforderlich, und außerdem ist die Kenntnis der Temperatur und der Durchsatzmenge des Mittels zur Regelung der Temperatur zu jedem Zeitpunkt ebenfalls erforderlich. Das Volumen des behandelten, flüssigen Reaktionsgemisches stellt nur ungefähr 10 bis 20% des Volumens der Kolonne dar. Im Fall von Feuchtigkeit in den Reaktionsteilnehmern, d. h. der Bildung von festem Alkaliformiat auf Kosten des Alkalimethylates, oder im Fall von höheren Umwandlungen -- Ausfällung von Alkalimethylat -- werden die Probleme des Verstopfens auf den Platten besonders wesentlich. Darüber hinaus wird das Kohlenoxid des als Quelle für Kohlenoxid verwendeten Gasgemisches nicht vollständig zu Methylformiat umgewandelt, was entweder eine Rückführung zu der Reaktion mit zusätzlichen großen Unkosten für eine Wiederverdichtung und ein Wiederabkühlen oder dessen Verwendung bei einer anderen Synthese, z. B. bei der Synthese von Methanol -- wie in dieser Patentschrift vorgeschlagen --, erforderlich macht. Diese letztgenannte Möglichkeit kann jedoch nur durchgeführt werden, falls neben der Anlage zur Synthese von Methylformiat noch eine Anlage zur Synthese von Methanol aufgebaut wird, was nicht immer der Fall ist. Schließlich könnte dieses Verfahren interessant werden, wenn die Kosten von reinem Kohlenoxid wesentlich höher als diejenigen eines Kohlenoxid enthaltenden Gasgemisches wären. Tatsächlich hat sich die Situation jedoch seit dem Auftreten von neuen Techniken zur Reinigung von Kohlenoxid wie beispielsweise dem Cosorb-Verfahren (von Tenneco Chemicals, siehe Chem. Engineering, 4. 8. 1975, S. 52), die ein ausreichend reines Kohlenoxid zur Herstellung von Methylformiat zu einem annehmbaren Preis liefern, wesentlich verändert.

Falls man daher das restliche Gasgemisch aus der Synthese des Methylformiates nicht für eine andere Synthese wie beispielsweise zur Synthese von Methanol verwendet, ist daher ersichtlich, daß man zur Vermeidung des Verlustes einer beträchtlichen Menge an Kohlenoxid gezwungen ist, dieses rückzuführen, wobei die Folge der kurzen Kontaktzeit des Gasgemisches mit der Flüssigkeit ist, wodurch eine geringe Umwandlung des Kohlenoxids pro Durchgang gegeben ist. Die Rückführung bedeutet jedoch, daß man die Restgase abkühlen muß, unter anderem um das mitgerissene Methylformiat wiederzugewinnen, und sie anschließend vor der Wiedereinführung in das System erneut komprimieren muß. Nun betragen die Investitionskosten für Kondensatoren und Kompressoren für die Rückführung jedoch ungefähr 100 bis 150% der für die eigentliche Syntheseapparatur erforderlichen Investitionskosten, wobei hier noch nicht berücksichtigt ist, daß die Rückführung beträchtliche Energiemengen zur Durchführung erfordert.

Zusammenfassend ergibt sich daher, daß beträchtliche Fortschritte erzielt werden könnten, falls die Herstellung von Methylformiat wie folgt durchgeführt werden könnte:

- unter mäßigeren Betriebsbedingungen, insbesondere unter geringeren Drücken, die die Verwendung von entweder reinem oder mit Inertgasen verdünntem Kohlenoxid ermöglichen würden;
- in einer weniger kostspieligen und aufwendigen
- insbesondere wegen der angewandten, niedrigeren Drücke -- und weniger Platz beanspruchenden
- für eine gleiche Produktionskapazität an Me-

thylformiat das von dem flüssigen Reaktionsgemisch eingenommene Volumen, bezogen auf das Nutzvolumen der Apparatur, beträchtlich höher läge -- Herstellungsapparatur;

- mit einer hohen Umwandlung von Kohlenoxid und Methanol zu Methylformiat, wodurch insbesondere die Notwendigkeit einer Rückführung des Gasgemisches und die damit verbundenen Investitionskosten und der Energieaufwand entfielen;
- mit einer einfacheren und sicheren Regelung der Reaktionstemperatur an den verschiedenen Stellen der Apparatur;
- mit vollständiger Ausschaltung der Gefahr des Verstopfens der Apparatur durch feste Ablagerungen;
- mit einem vorteilhafteren Produktivitätswert für Methylformiat als bisher, wobei unter Produktivität die Anzahl der erzeugten Kilogramm an Methylformiat pro Stunde und pro Liter an Kapazität der Apparatur zu verstehen sind.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren, das die Erzielung dieser Fortschritte ermöglicht.

Die Erfindung betrifft daher ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Methylformiat, wobei man unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einer Reaktionszone einen Gasstrom, welcher Kohlenoxid enthält, mit einem rückgeführten flüssigen Reaktionsgemisch, das Methanol, Alkali- oder Erdalkalimethylat als Katalysator, und bereits gebildetes Methylformiat enthält, reagieren läßt, und wobei man einen Teil des flüssigen Reaktionsgemisches zur Gewinnung von Methylformiat abzieht, dadurch gekennzeichnet, daß man das rückgeführte flüssige Reaktionsgemisch zum Ansaugen und Dispergieren des Gasstromes in der Reaktionszone verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer beliebigen Vorrichtung durchgeführt werden, vorausgesetzt, daß die rückgeführte Strömung des flüssigen Reaktionsgemisches dazu verwendet wird, um die Gasströmung in der Reaktionszone anzusaugen und zu dispergieren. Jeder Reaktionszone anzuschließen und zu dispergieren. Jeder Reaktionszone verwendet man vorzugsweise eine Vorrichtung oder Apparatur, die aus einem Reaktionsbehälter, einer Pumpe zur Rückführung der Strömung des flüssigen Reaktionsgemisches, einem Wärmetauscher und einer Vorrichtung zum Ansaugen und zum Dispergieren einer Gasströmung in der Strömung des flüssigen Reaktionsgemisches besteht, wie im folgenden noch beschrieben.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung einer solchen Vorrichtung bzw. Apparatur zur Synthese von Methylformiat unter den zuvor definierten Bedingungen eine einfache und wirksame Lösung der bei den bislang vorgeschlagenen Arbeitsweisen vorkommenden, verschiedenen Probleme bzw. Nachteile ermöglicht.

Um die durch das erfindungsgemäße Verfahren gegebenen Vorteile besser verständlich zu machen, wird im folgenden eine zur Durchführung dieses Verfahrens anwendbare Vorrichtung bzw. Apparatur schematisch beschrieben, wobei auf die Figur der Zeichnung Bezug genommen wird.

Die Vorrichtung besteht aus einem Reaktionsbehälter 1, einer Zirkulationspumpe 2, einem Wärmetauscher 3 und einer Einrichtung 4 zum Ansaugen und zur Dispersieren von Kohlenoxid in dem flüssigen Reaktionsgemisch, welches andauernd in der in der Figur durch die Pfeile angezeigten Richtung in dem Reaktionsbehälter 1 und dem Wärmetauscher 3 durch die Zirkulationspumpe

pe 2 zirkuliert. Die Einrichtung 4 kann aus einer perforierten bzw. durchlochenden Platte bestehen, durch welche Strahlen des flüssigen Reaktionsgemisches durchtreten, die auf einer Prallplatte in Anwesenheit der Gasphase zum Zerplatzen kommen, so daß auf diese Weise ein inniger Kontakt zwischen der Gasphase und der Flüssigkeitsphase hergestellt wird. In der Zeichnung ist die Einrichtung 4 in Form eines Venturirohres dargestellt; es ist jedoch selbstverständlich, daß man als Einrichtung 4 jede Einrichtung verwenden kann, welche das Ansaugen der Gasphase durch die Flüssigkeitsphase unter Bildung eines möglichst innigen Gemisches dieser beiden Phasen untereinander sicherstellt.

Das Kohlenoxid oder das dieses enthaltende Gasgemisch wird mit konstanter Durchsatzmenge durch die Leitung 5 im oberen Teil des Behälters 1, der für die Gasphase reserviert ist, eingeführt, während das Methanol, welches die gewünschte Menge (siehe weiter unten) des Alkali- oder Erdalkalimethylates in Lösung enthält, mit konstanter Durchsatzmenge durch die Leitung 6 unter dem Niveau der Trennung von Gasphase-Flüssigkeitsphase eingespeist wird. Die abgeblasenen Gase (hauptsächlich die Inertgase und untergeordnet geringe Mengen an Kohlenoxid) treten aus dem Behälter 1 über die Leitung 7 aus. Der Druck in der Vorrichtung wird durch Einleiten der Reaktionsteilnehmer mit konstantem Durchsatz und durch das Ventil 8, das auf den gewünschten Reaktionsdruck eingestellt ist, konstantgehalten. Ein Kondensator 9 hält eventuell durch die Inertgase beim Abblasen mitgerissenen Produkte zurück. Dieser Kondensator ist nur im Fall der Verwendung von sehr verdünntem Kohlenoxid nützlich. Das Reaktionsgemisch wird aus der Vorrichtung über ein Ventil 10 abgezogen, das auf das Niveau des flüssigen Reaktionsgemisches 11 in dem Reaktionsbehälter 1 eingeregelt ist. Die Menge an Reaktionsgemisch, welche aus dem System abgezogen wird, ist daher den eingespeisten Mengen der Reaktionsteilnehmer proportional.

Eine Vorrichtung, welche gewisse Ähnlichkeiten mit der bei der Erfindung verwendeten Vorrichtung aufweist, wurde bereits zur Herstellung von Formamiden aus Kohlenoxid und einer Stickstoffverbindung angewandt, sie ist in der britischen Patentschrift 12 13 173 beschrieben. Jedoch besteht ein wesentlicher Unterschied darin, daß bei der Vorrichtung dieser Patentschrift das Kohlenoxid das Mittel zum Mitreißen des flüssigen Reaktionsmediums ist, im Gegensatz zu der Vorrichtung gemäß der Erfindung, bei der das flüssige Reaktionsmedium das Mittel zum Mitreißen des Kohlenoxids oder der Kohlenoxid enthaltenden Gasmischung ist. Vom industriellen Standpunkt aus hat dieser Unterschied beträchtliche Rückwirkungen in dem Sinne, daß im Gegensatz zu dem, was in der Apparatur gemäß dieser Patentschrift erfolgt, es nicht erforderlich ist, das Kohlenoxid bei dem erfindungsgemäßen Verfahren rückzuführen, so daß wesentliche Unkosten für die Rückführung von Gasen zur Aufrechterhaltung einer wirtschaftlich annehmbaren Umwandlung von Kohlenoxid wegfallen, Unkosten auf die bereits zuvor schon verwiesen wurde.

Um zu vermeiden, daß die dispergierte, nicht in dem Reaktionsmedium aufgelöste Gasphase durch die Pumpe mitgerissen wird, wodurch Schäden durch Kavitation hervorgerufen würden, muß man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Reaktionsbehälter vorsehen, dessen Höhe ausreichend groß ist, damit die nicht aufgelösten Gasbläschen als Folge des Dichteunterschiedes auf die Oberfläche der Trennung von Gasphase/Flüssig-

keitsphase 11 zurückkehren können und damit nicht in dem Kreislauf der Flüssigkeitsphase durch die Pumpe 2 mitgerissen werden.

Die Durchsatzmenge der Pumpe muß ausreichend groß sein, um einen guten Wärmeaustausch zwischen dem Reaktionsbehälter 1 und dem Wärmetauscher 3 sicherzustellen, so daß in dem Reaktionsbehälter konstant eine Temperatur von ungefähr 70 bis 110°C und vorzugsweise von ungefähr 75 bis ungefähr 85°C herrscht, und damit zum Zeitpunkt der Dispersion eine Kontakttoberfläche von Gasphase/Flüssigkeitsphase von 750 bis 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> und vorzugsweise von 1000 bis 2000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> der Flüssigkeitsphase hergestellt wird.

In dem Wärmetauscher 3 erfolgt der Wärmeaustausch zwischen dem flüchtigen Reaktionsgemisch und dem Heiz- und/oder Kühlfluid in indirekter Weise durch eine Wärmetauscheroberfläche.

Der in dem System während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens herrschende Druck liegt zwischen 20 und 110 bar und vorzugsweise zwischen 50 und 105 bar. Es ist selbstverständlich, daß man auch bei höheren Drücken arbeiten könnte, wobei hierdurch jedoch einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens verloren ginge.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Kohlenoxid kann reines Kohlenoxid oder eine Kohlenoxid und unter den Bedingungen des Verfahrens inerte Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe usw. enthaltende Gasphase sein. Der Gehalt an Kohlenoxid in der Gasphase beträgt ungefähr 20 bis 100 Vol.-% und vorzugsweise 50 bis 100 Vol.-%. Es soll insbesondere darauf geachtet werden, daß das Kohlenoxid oder das Kohlenoxid enthaltende Gasgemisch die geringstmögliche Menge an Wasser enthält, z. B. weniger als 5 ppm (ppm = Teile pro Million), da das Wasser den Katalysator unter Bildung eines Niederschlages von Alkali- oder Erdalkaliformiat zerstört.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Methanol ist chemisch und/oder technisch reines Methanol. Ebenso wie das Kohlenoxid soll das Methanol die geringstmögliche Wassermenge enthalten, z. B. weniger als 100 ppm Wasser.

Das Molverhältnis zwischen Kohlenoxid und Methanol bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt vorteilhafterweise von 0,30 bis 0,85 und vorzugsweise von 0,45 bis 0,80.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator ist ein Alkali- oder Erdalkalimethylat, vorzugsweise Natriummethylat. Es wird eine Menge an Katalysator von ungefähr 0,2 bis ungefähr 4,0 Gew.-% und vorzugsweise von ungefähr 0,4 bis ungefähr 2,5 Gew.-%, bezogen auf die verwendete Methanolmenge eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt man Ausbeuten an Methylformiat von wenigstens 90 Mol.-% und sogar von wenigstens 95 Mol.-%, bezogen auf das Kohlenoxid, wenn man reines Kohlenoxid verwendet, und die Ausbeuten liegen praktisch bei 100 Mol.-%, bezogen auf verwendetes Methanol. Im Fall eines verdünnten Kohlenoxids ist die Ausbeute an Methylformiat, bezogen hierauf, selbstverständlich geringer, beispielsweise beträgt sie 35 Mol.-%, jedoch kann man sie auf mehr als 60 Mol.-% bei Verwendung von zwei Reaktionsgefäßen in Reihe (siehe Beispiele 5 und 6) bringen.

Ein vorteilhaftes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist seine große Anpassungsfähigkeit beim Einsatz, die einerseits dem ausgezeichneten, in der erfin-

Tabelle

T (°C)	Druck (bar)	Grenzwandlung von Methanol (Gew.-%)
5		
80	19,6	20
80	39,2	40
80	58,8	62
80	78,4	85
10		
100	19,6	10
100	39,2	20
100	58,8	35
100	78,4	52

dungsgemäßen Vorrichtung erreichten Wärmeaustausch, wodurch höhere Produktivitäten möglich sind, und andererseits dem beträchtlichen Ausmaß der Zirkulation des flüssigen Reaktionsgemisches, wodurch nicht nur eine gute Stabilität der Reaktionstemperatur und ein optimaler Kontakt zwischen Gasphase/Flüssigkeitsphase möglich sind, sondern auch dem Fehlen fester Ablagerungen (Natriummethylat und/oder -formiat) auf den inneren Oberflächen der Apparatur und insbesondere den Wärmetauscherflächen wegen der intensiven Zirkulation des Reaktionsgemisches unter Verhinderung einer Ablagerung eines eventuellen Niederschlages zuzuschreiben ist. Auf diese Weise wird daher das Problem von festen Ablagerungen, das bei Arbeitsweisen gemäß Stand der Technik auftritt, vollständig vermieden. Darüber hinaus ermöglicht es diese Anpassungsfähigkeit beim Betrieb, je nach Erfordernissen variable Mengen an Katalysatoren und variable Kohlenoxiddrucke anzuwenden und unterschiedliche Gehalte an Methylformiat in dem erhaltenen Reaktionsprodukt zu erzielen, und dies alles in ein und derselben Vorrichtung.

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal liegt darin, daß das Reaktionsgemisch ein Volumen einnimmt, das wenigstens 80% und vorzugsweise wenigstens 90% des Gesamtnutzvolumens der Vorrichtung ausmacht, wodurch die Kosten der Konstruktion und der Installation der Vorrichtung für eine vorgegebene, stündliche Produktion an Methylformiat beträchtlich gesenkt werden.

Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal ist — wie sich noch aus den folgenden Beispielen ergibt —, daß man die Herstellung von Methylformiat unter wesentlich geringeren Drücken, als sie bei den Arbeitsweisen gemäß Stand der Technik angewandt wurden, und bei mäßigen Reaktionstemperaturen durchführen kann.

Wie bereits zuvor beschrieben, liegt schließlich ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, daß im Gegensatz zu den Arbeitsweisen gemäß Stand der Technik keine Rückführung von Kohlenoxid erfolgt, welche beträchtliche Investitionen an Kompressoren zur Rückführung und an Kondensatoren zum Kühlen von Gasen mit sich bringen würde. Die bevorzugt angewandte Art von Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine an sich bekannte Apparatur, siehe schweizerische Patentschrift 3 70 057. Sie wurde bereits zur selektiven Hydrierung von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten zu deren Härtung (deutsche Patentschrift 19 06 448) eingesetzt. Bisher wurde jedoch eine Vorrichtung dieser Art noch nicht zur Synthese von Methylformiat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Um die Bedeutung der vorliegenden Erfindung und die folgenden Beispiele besser zu verstehen, sei auf einige Besonderheiten bei der Synthese von Methylformiat hingewiesen:

1) Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der die Grenzwandlung von Methanol in Methylformiat bei gleicher Temperatur mit dem Partialdruck von Kohlenoxid zunimmt. Jedoch nimmt die Grenzwandlung, die erreicht werden kann, ab, falls die Temperatur eine bestimmte Schwelle übersteigt, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Worte thermodynamische, unveränderliche Größen sind, unabhängig von dem angewandten Syntheseverfahren.

2) Um eine zufriedenstellende Produktivität für Methylformiat zu erzielen, ist es nicht vorteilhaft, die Umwandlungen von Methanol jenseits von 75 bis 85% der zuvor genannten, Grenzwandlung zu treiben, da die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb dieser Werte stark abnimmt und nach Null tendiert, siehe Beispiele 1 und 2.

3) Andererseits wurde bei experimentellen Arbeiten festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, wenn man die Reaktionstemperatur und/oder den Partialdruck von Kohlenoxid und/oder den Prozentsatz in Gewicht des Katalysators in Lösung erhöht, dies kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden, worin die Kontaktoberfläche zwischen Gasphase und Flüssigkeitsphase aufgenommen wurden:

$$r = K \cdot a \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot c \cdot p,$$

worin bedeuten:

- $r$  = Reaktionsgeschwindigkeit
- $a$  = Kontaktoberfläche Gas/Flüssigkeit
- $c$  = Konzentration des Katalysators in Lösung
- $p$  = Partialdruck von CO in der Gasphase
- $E$  = Aktivierungsenergie
- $T$  = absolute Temperatur
- $R$  = allgemeine Gaskonstante
- $K$  = Proportionalitätskoeffizient

Hieraus ist ersichtlich, daß nach Festlegung der Werte von  $c$ ,  $p$  und  $T$  der Wert von  $r$  proportional zu  $a$  ist, d. h. der Größe der Kontaktoberfläche zwischen der Flüssigkeitsphase und der Gasphase. Der Einfluß dieses Faktors  $a$  wurde bereits in der zuvor genannten britischen Patentschrift 12 13 173 bei der Synthese von Dimethylformamid aus Kohlenoxid und Dimethylamin angedeutet. Jedoch beträgt gemäß dieser Patentschrift der vorgegebene Maximalwert für den Faktor  $a$  510 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> an Flüssigkeitsphase, siehe Tabelle I des Beispiels 1 in Spalte 5 dieser Patentschrift, während bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dieser Wert zwischen 750 und 5000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> an Flüssigkeitsphase beträgt. Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, wobei eine Vorrichtung eingesetzt wurde, wie sie schematisch in der Figur der Zeichnung dargestellt ist. Das Gesamtnutzvolumen der Vorrichtung beträgt 60 l (Beispiele 1 bis 5) und die Pumpe wurde auf eine Durchsatzmenge eingeregelt, die einen Wert von von ungefähr 1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> an Flüssigkeitsphase sicherstellte. Das von der Flüssigkeitsphase in der Vorrich-

tung eingenommene Volumen beträgt ungefähr 50 bis 55 l, dies entspricht einer Belegung von 83 bis 91% des Gesamtnutzvolumens der Vorrichtung.

### Beispiel 1

Durch die Leitung 6 werden pro Stunde 89 kg Methanol, die in Lösung 2,5 Gew.-% Natriummethylat enthalten, eingeführt, während durch die Leitung 5 pro Stunde 24,7 kg Kohlenoxid mit einer Reinheit von 99,2% eingespeist werden. Diese beiden Reaktionsteilnehmer sind praktisch frei von Wasser und von  $\text{CO}_2$ . Der Betriebsdruck wird auf 44 bar unter Regelung der Abblasmenge bei 7 eingestellt, während die Betriebstemperatur auf  $80^\circ\text{C}$  mit Hilfe des Wärmetauschers 3, der von warmem Wasser von  $60^\circ\text{C}$  durchströmt ist, streng konstant gehalten wird. Um das Flüssigkeitsniveau bei 11 konstant zu halten, werden pro Stunde bei D 111,5 kg an Reaktionsgemisch abgezogen, welche 43,6 Gew.-% Methylformiat enthalten, dies entspricht einer Produktion von 48,6 kg reinem Methylformiat.

In diesem Beispiel wird so gearbeitet, daß die Umwandlung von Methanol nur 30% beträgt, was daher 75% der möglichen Grenzumwandlung entspricht, die ungefähr 40% bei dieser Temperatur und bei diesem Partialdruck von CO beträgt, siehe die zuvor angegebene Tabelle.

Die Ausbeute, bezogen auf Kohlenoxid, beträgt 92 Mol-% und die Ausbeute, bezogen auf Methanol, ist praktisch quantitativ.

Unter den zuvor genannten Betriebsbedingungen beträgt Produktivitätswert  $\frac{48,6}{60} = 0,81$  kg an Methylformiat pro Stunde und pro Liter der Vorrichtung für die Reaktion.

Der Katalysator und das nicht umgewandelte Methanol, die von dem Methylformiat durch Destillation am Austritt aus der Vorrichtung abgetrennt werden, werden in dem System erneut eingesetzt. Zu keinem Zeitpunkt wird die Bildung einer festen Ablagerung beobachtet.

Dieses Beispiel zeigt daher, daß man Methylformiat in vorteilhafter Weise unter sehr viel niedrigerem Drücken und Temperaturen herstellen kann, als sie bislang gemäß Stand der Technik angewandt wurden.

### Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt, daß es nicht vorteilhaft ist, die thermodynamische Grenzumwandlung wegen des festgestellten Verlustes an Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße, indem man sich diesem Grenzwert näher, zu erreichen.

Die Betriebsbedingungen sind dieselben wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß anstelle einer Umwandlung des Methanols von 30% (75% der Grenzumwandlung) hier eine Umwandlung von Methanol von 36%, d. h. 90% der Grenzumwandlung, durchgeführt wird. Zu diesem Zweck werden pro Stunde 25,9 kg Methanol, die 2,5% Natriummethylat enthalten, sowie 8,9 kg Kohlenoxid mit einer Reinheit von 99,2% eingespeist.

Um das gleiche Niveau bei 11 in dem Reaktionsgefäß aufrechtzuerhalten, werden pro Stunde bei D 34,1 kg des Reaktionsgemisches, die 51,3 Gew.-% Methylformiat enthalten, abgezogen, dies entspricht einer Produktion von 17,5 kg/h an reinem Methylformiat. Die Produktivität beträgt nur  $\frac{17,5}{60} = 0,29$  kg Methylformiat

pro Stunde und pro Liter der Reaktionsvorrichtung, statt 0,81 in Beispiel 1.

### Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß fester Niederschlag die Herstellung im Gegensatz zum Stand der Technik nicht stört.

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch pro Stunde 11,97 kg CO mit einer Reinheit von 99,5% und 18,14 kg Methanol, die 0,5 Gew.-% Natriummethylat enthalten, eingespeist werden und wobei der Druck auf 100 bar und die Temperatur auf  $80^\circ\text{C}$  eingeregelt werden. Die Reaktionsteilnehmer enthalten absichtlich Feuchtigkeit ( $\text{CO} = 120$  ppm Wasser; Methanol = 0,04 Gew.-% Wasser), so daß ein Niederschlag von Natriumformiat gebildet wird. Unter den genannten Arbeitsbedingungen zeigt sich die Bildung von Kristallen von Natriumformiat am Ende von ungefähr 0,5 Stunden. Diese Kristalle bleiben wegen der durch den beträchtlichen Durchsatz der Pumpe 2 hervorgerufenen Tubulenz konstant in dem flüssigen Reaktionsmedium in Suspension und lagern sich an keiner Stelle der Vorrichtung ab, insbesondere nicht auf die Oberflächen des Wärmetauschers 3, was leicht durch Konstanthalten der Reaktionstemperatur auf  $80^\circ\text{C}$  festgestellt werden kann.

Bei D werden 29,5 kg/h an Reaktionsgemisch abgezogen, welches 82,5 Gew.-% Methylformiat enthält, dies entspricht einer Produktion von 24,3 kg reinem Methylformiat pro Stunde und einer Produktivität von  $\frac{24,3}{60} = 0,4$  kg Methylformiat pro Stunde und pro Liter der Reaktionsapparatur.

Das Methylformiat wird aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation wie in Beispiel 1 abgetrennt, und das Methanol und das Natriummethylat werden in die Reaktion rückgeführt, nachdem der Natriumformiatniederschlag durch Filtration abgetrennt wurde.

### Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt die große Anpassungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens an die Betriebsbedingungen und beweist darüber hinaus, daß man bislang nicht bekannte Produktivitäten erreichen kann.

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß die Durchsatzmenge der Einspeisung von CO (mit einer Reinheit von 99,2%) auf 152 kg/h und diejenige der methanolischen Lösung (mit 2,5% Natriummethylat) auf 340 kg/h angehoben wird.

Der Druck wird auf 100 bar und die Temperatur auf  $100^\circ\text{C}$  gehalten; es wird eine Ausbeute, bezogen auf CO, von 95 Mol-%, und eine Ausbeute, bezogen auf Methanol, von 100 Mol-% festgestellt.

Bei D werden pro Stunde 484 kg eines Gemisches abgezogen, das 64% Methylformiat enthält, dies entspricht 310 kg/h reinem Methylformiat. Die Produktivität beträgt in diesem Falle daher  $\frac{310}{60} = 5,16$  kg Methylformiat pro Stunde und pro Liter der Reaktionsapparatur.

### Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß man anstelle von reinem Kohlenoxid ebenfalls Kohlenoxid enthaltende Gasgemischungen verwenden kann.

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch das Kohlenoxid mit einer Reinheit von 99,2% durch ein Gemisch ersetzt wird, das ungefähr 50% CO und ungefähr 50% Wasserstoff enthält, wobei der Gesamtdruck auf 105 bar gehalten wird, dies entspricht einem CO-Partialdruck von ungefähr 40 bar unter Berücksichtigung des bei 7 durchgeführten Abblasens. 5

Es werden die gleichen Umwandlungen von Methanol in Methylformiat wie in Beispiel 1 beobachtet, wobei jedoch die Ausbeute, bezogen auf CO, nur 38,4 Mol-% beträgt. Diese Ausbeute kann verbessert werden, wie dies in Beispiel 6 gezeigt wird. 10

#### Beispiel 6

Es werden zwei Vorrichtungen des schematisch in der Figur gezeigten Typs in Reihe angeordnet, in welche man die Gase und die Flüssigkeiten im Gegenstrom zirkulieren läßt. 15

Die erste Apparatur hat ein Gesamtvolumen von 30 l; sie wird unter einem Druck von 100 bar und bei einer Temperatur von 80°C gehalten, und sie wird mit einer Durchsatzmenge von 71 kg/h mit dem gleichen Gasgemisch mit 50% CO, wie es in Beispiel 5 verwendet wurde, gespeist. 20

Das aus der ersten Apparatur austretende Gas wird auf einen Druck von 100 bar gebracht und dann in die zweite Apparatur mit einem Gesamtvolumen von 50 l geschickt, worin der Gesamtdruck auf 95 bar und die Temperatur auf 80°C gehalten werden. Die zweite Apparatur wird mit einer methanolischen Lösung mit 2,5 Gew.-% Natriummethylat in einer Durchsatzmenge von 97,4 kg/h gespeist. 25

Das die zweite Apparatur verlassende, flüssige Reaktionsgemisch wird als Einspeisung für die erste Apparatur verwendet. Aus der ersten Apparatur tritt ein flüssiges Gemisch in einer Durchsatzmenge von 122,68 kg/h aus, das 43,7 Gew.-% Methylformiat enthält, dies entspricht einer Produktion von 53,6 kg/h an reinem Methylformiat. Die Produktivität beträgt daher  $\frac{53,6}{30+50} =$  0,67 kg Methylformiat pro Stunde und pro Liter der Reaktionsapparaturen. 30 40

Die Ausbeute, bezogen auf CO für den Betrieb der beiden Apparaturen, beträgt daher 70,3 Mol-%, d. h. praktisch das Doppelte der entsprechenden, in Beispiel 5 erzielten Ausbeute. 45

Wenn die beiden Apparaturen einmal ihren stationären Zustand erreicht haben, was ungefähr 0,75 Stunde für das erste Reaktionsgefäß und 1 Stunde für das zweite Reaktionsgefäß benötigt, wird die Temperatur von 80°C in den beiden Apparaturen sehr sorgfältig konstant gehalten, selbst wenn sich ein fester Niederschlag bildet. Wegen der Turbulenz der Flüssigkeitsphase beim Durchtritt durch die beiden Apparaturen wird der Niederschlag konstant in homogener Suspension gehalten, ohne daß die Möglichkeit der Ausbildung einer Ablagerung gegeben wäre. 50 55

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

60

65